

# Projet micro-contrôleurs : Automatisation d'un titrage pH-métrique

Dufour Antonin, Widemann Rémi

ENS de Lyon - L3 Sciences de la matière - 2021-2022

L'ensemble des codes sont disponibles sur le Github : [http://github.com/remiwidemann/Projet\\_microcontrôleurs](http://github.com/remiwidemann/Projet_microcontrôleurs) ou bien avec le QR code :



## 1 Objectifs

L'objectif de ce projet est de construire une titreuse automatique effectuant un suivi pH-métrique. Il s'agit d'une manipulation très classique en chimie analytique demandant une précision importante à l'expérimentateur, mais également de passer en permanence de la burette au logiciel utilisé pour tracer la courbe  $pH = f(V)$ . L'automatisation de ce titrage permet donc de faciliter la vie à l'expérimentateur mais également de rendre la manipulation plus reproductible entre les différentes expériences, mais également entre les différents expérimentateurs.

Le montage contient trois modules :

- Un pH-mètre qui doit être étalonné avant le titrage.
- Une pompe qui sert de burette.
- Une balance afin de contrôler la quantité de solution titrante versée. En effet, la pompe ne verse pas un volume suffisamment régulier (et des bulles d'air peuvent parfois s'y introduire...).

Il s'agit d'un montage de chimie analytique, une précision importante est souhaitable. Lorsque le titrage est réalisé "à la main", on obtient un volume équivalent à  $\pm 0.1 \text{ mL}$  près (au mieux). On se fixera comme objectif une précision égale ou meilleure.

## 2 Présentation des différents modules

### 2.1 pH-mètre

Nous avons utilisé la sonde PH-4502C et la documentation [1] afin de mesurer le pH. Un schéma du montage du pH-mètre est proposé en figure 6. Dans le montage final, l'écran LCD a été retiré. 3 boutons sont présents sur le montage (de haut en bas) : tampon 4, tampon 7 et une mesure manuelle. Le dernier bouton n'est pas utilisé pour le montage final mais serait utile si l'on souhaite utiliser le pH-mètre seul.

La question de la stabilité des mesures s'est posée. Nous avons simplement modifié le nombre points sur lequel doit se faire la moyenne dans la fonction ReadPH(). Nous étions très satisfait par la stabilité des mesures pour une moyenne à 200 points.

La justesse des mesures (par rapport à un pH-mètre de laboratoire) est évaluée en figure 1 le long d'un titrage. On peut remarquer que le saut de pH n'a pas la forme attendue dans les deux cas : la soude utilisée est probablement carbonatée (créant ce double saut caractéristique). On obtient des irrégularités au niveau de la zone du saut de pH avec le pH-mètre Arduino : cela est dû à l'instabilité des mesures dans cette zone. En imposant le temps d'attente entre l'ajout de solution et la lecture du pH, on obtient une courbe bien plus régulière et exploitable (voir figure 5). Après l'équivalence, les deux pH-mètres sont décalés l'un de l'autre ( $\Delta \text{pH}_{\text{après eq.}} \approx 0.2$ ).

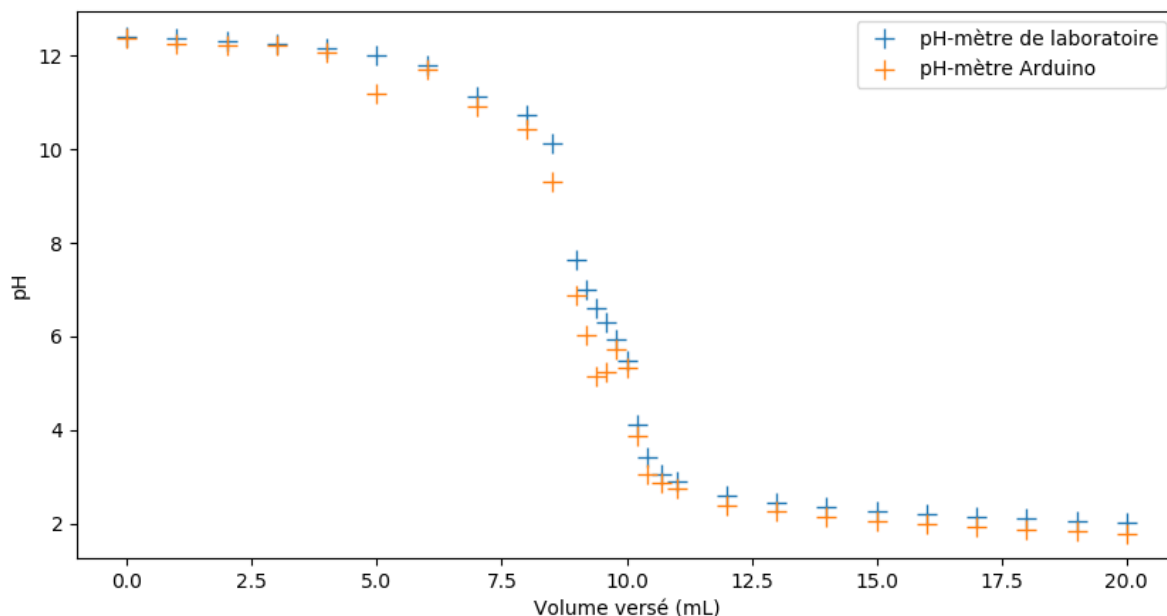


FIGURE 1 – Titrage de 10 mL de soude (0.05 M) par de l’acide chlorhydrique (0.05 M).

## 2.2 Pompe

Nous avons commencé ce projet avec un moteur à courant continu [2]. Cependant, deux problèmes majeurs se sont posés :

- La pompe ne retenant pas très bien le liquide lors des phases de repos : soit le liquide remontait dans le tuyau, soit une goutte se formait au bout du tuyau de sortie (dès que l’entrée et la sortie étaient à des hauteurs légèrement différentes).
- Le moteur semblait parfois ignorer certaines lignes de code et n’en faisait qu’à sa tête, et ceci de façon totalement hasardeuse. Nous ne connaissons pas la raison de ces crises.

Nous sommes donc passer à un moteur pas-à-pas bien plus efficace (mais plus complexe et cher) [3]. Un schéma du montage est proposé en figure 7.

Afin d’évaluer la régularité des ajouts, nous avons effectué un suivi de la masse au cours des ajouts. Bien sûr, cela suppose que la masse mesurée est correcte et que les écarts à l’idéal proviennent uniquement de la pompe... On obtient la courbe 2. Les ajouts sont en moyenne de 0.08 mL mais la forte oscillation des valeurs montre bien que la suivi par la balance, dont la précision reste à vérifier, est nécessaire.

Quelques paramètres statistiques sont regroupés dans le tableau 1. Avec un intervalle de confiance de 95%, on peut fixer l’incertitude à  $\pm 2 \text{ mL}$  (un peu surestimé).

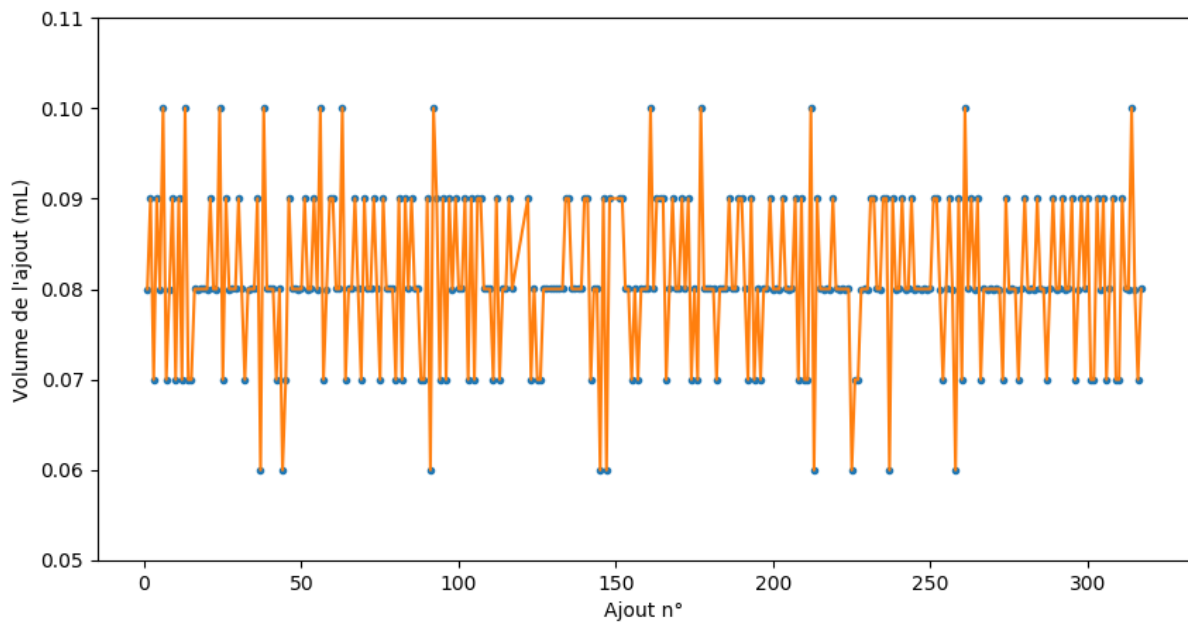


FIGURE 2 – Stabilité des ajouts de la pompe au cours des ajouts d’eau.

Moyenne	Médiane	Ecart-type	Ecart-type réduit
0.081	0.080	0.0083	0.0084

TABLE 1 – Paramètres statistiques de l’ensemble de valeurs présenté à la figure 2. L’ensemble des valeurs sont en mL.

## 2.3 Balance

La balance utilise le module HX711 et une cellule de charge. L'ensemble de la construction est décrit par le blog [4]. La principale difficulté rencontrée était la fragilité des fils à souder, qui ne cessaient de se casser. Le module est également très sensible aux faux-contacts : un faux mouvement et c'est fini ! Le montage est proposé en figure 8.

La masse mesurée est proportionnelle à la masse réelle. On doit donc réaliser une calibration avec un objet de masse connue (pour nous un bécher de 45 g) et ainsi ajouter un facteur de correction. Des tests d'exactitude de la balance ont été réalisés (figure 3). L'erreur relative mesurée est particulièrement faible : la balance semble très fidèle. On remarque également que le fait d'effectuer une tare avec un objet (dans notre cas un bécher de 45 g rempli avec 50 mL d'eau) n'affecte pas la précision des mesures. L'erreur relative est plus importante aux faibles masses mais reste très acceptable (pour un 10 g d'eau, l'erreur sera de 0.04 g, ce est acceptable pour notre étude).

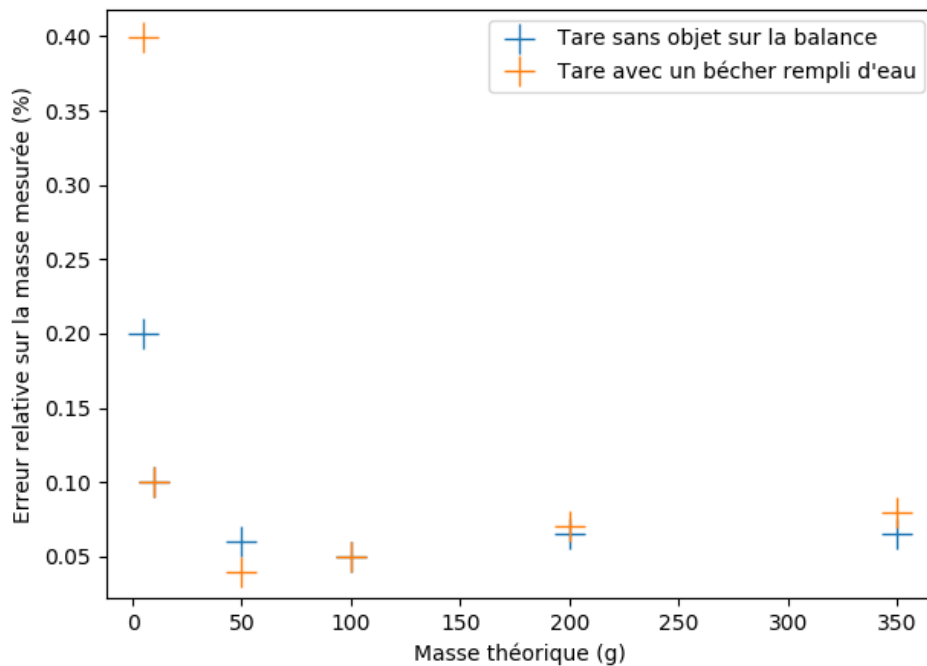


FIGURE 3 – Erreur relative  $\frac{|m_{mesuree} - m_{theorique}|}{m_{theorique}}$  de la balance pour différentes masses.

Afin d'évaluer la stabilité de la balance, nous avons mesuré la masse d'un objet toutes les secondes. On obtient la courbe 4. On observe globalement une décroissance de la masse mesurée au cours du temps : on soupçonne l'évaporation de la sueur déposée

lors du transfert de l'objet sur la balance. Cependant, au-delà de cette décroissance, les mesures semblent fluctuer localement sur un intervalle de l'ordre de 0.03 - 0.04 g. On peut donc se poser la question de la stabilité des ajouts de la pompe : sont-ils véritablement irréguliers comme la figure 2 semble le montrer ou bien s'agit-il seulement des fluctuations de la balance ?

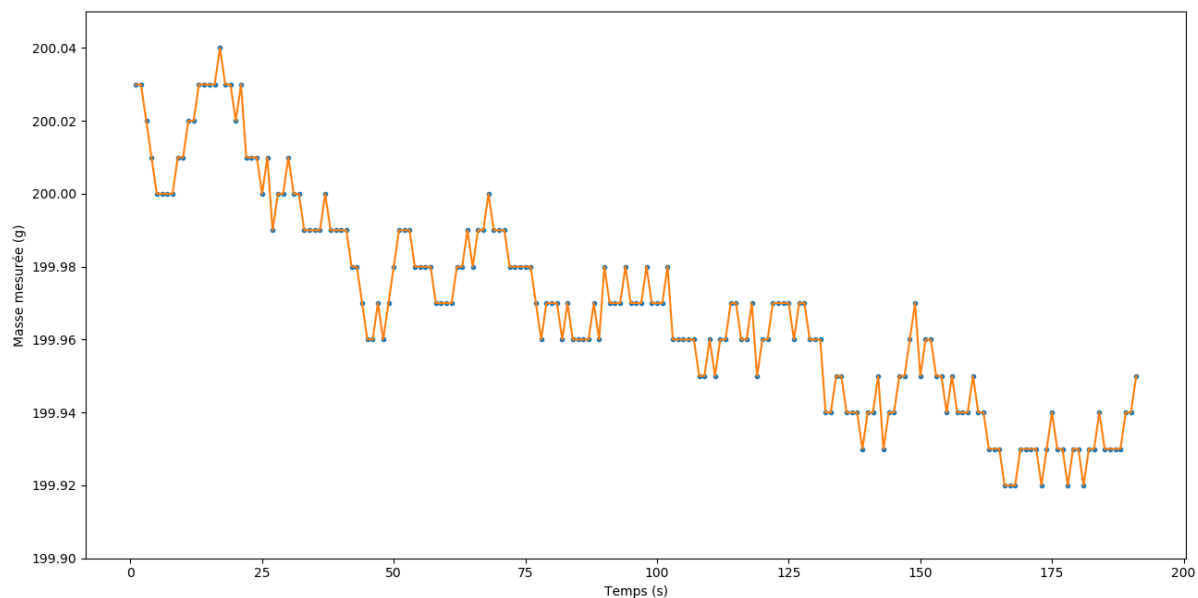


FIGURE 4 – Stabilité de la balance au cours du temps.

### 3 Couplage des différents modules, résultats et discussion

Les différents modules sont assemblés sur une même carte arduino. On ajoute au montage un agitateur magnétique pour assurer l'homogénéité de la solution et un support pour faire tremper la sonde à pH et tenir la sortie de la pompe sans qu'ils ne touchent le bécher. Le programme total fonctionne de la manière suivante :

- Etalonnage du pH-mètre : bouton du haut pour le tampon 4 et du milieu pour le tampon 7.
- L'utilisateur a une minute pour placer la sonde sur son support. Ensuite, la balance effectue sa tare avec le bécher.
- La boucle se lance ensuite : ajout par la pompe (un demi-tour du moteur), on attend 0.25 s puis on mesure la masse (g) et le pH.
- L'utilisateur arrête manuellement les mesures quand il pense avoir bien dépassé l'équivalence. Le traitement des données est fait indépendamment sur Python.

Nous avons testé notre montage en titrant une solution d'acide chlorhydrique (0.1 M) par de la soude (0.1 M). Nous avons prélevé  $V_0 = 10,0 \text{ mL}$  d'acide chlorhydrique à la pipette jaugée. De l'eau distillée a été ajoutée (environ  $30 \text{ mL}$ ) afin de s'assurer que la sonde trempe correctement dans la solution. Les tuyaux reliés à la pompe ont été préalablement lavés avec la solution de soude pour les conditionner. On s'attend donc à un volume équivalent de  $10 \text{ mL}$ .

On obtient la courbe de titrage 5. La courbe est très satisfaisante à première vue : il est difficile d'avoir autant de points autour de l'équivalence. L'équivalence a également été repérée grâce à un indicateur coloré (bleu de bromothymol), et les méthodes de détection sont cohérentes entre elles. Le volume équivalent obtenu (par la méthode de la dérivée) est légèrement supérieur à celui attendu, même en prenant en compte les incertitudes estimées précédemment. Afin de vérifier qu'il ne s'agit pas d'un problème lié aux solutions utilisées, le titrage a été réalisé à la main, et le volume équivalent est alors de  $V_E = 9.9 \pm 0.1 \text{ mL}$ . Ainsi, cela doit provenir de la balance (facteur de correction mauvais, non linéarité, ... ?).

Quelques pistes d'amélioration pour ce projet :

- Le nombre de points avant et après l'équivalence est peut-être trop élevé. On peut imaginer moduler le volume des ajouts en fonction de la dérivée du pH par rapport au volume.
- On pourrait ajouter des boutons pour aider l'utilisateur : démarrage du titrage, pause dans le titrage, réeffectuer la tare sans devoir étalonner à nouveau le pH-mètre (pour ainsi titrer une nouvelle solution), ...

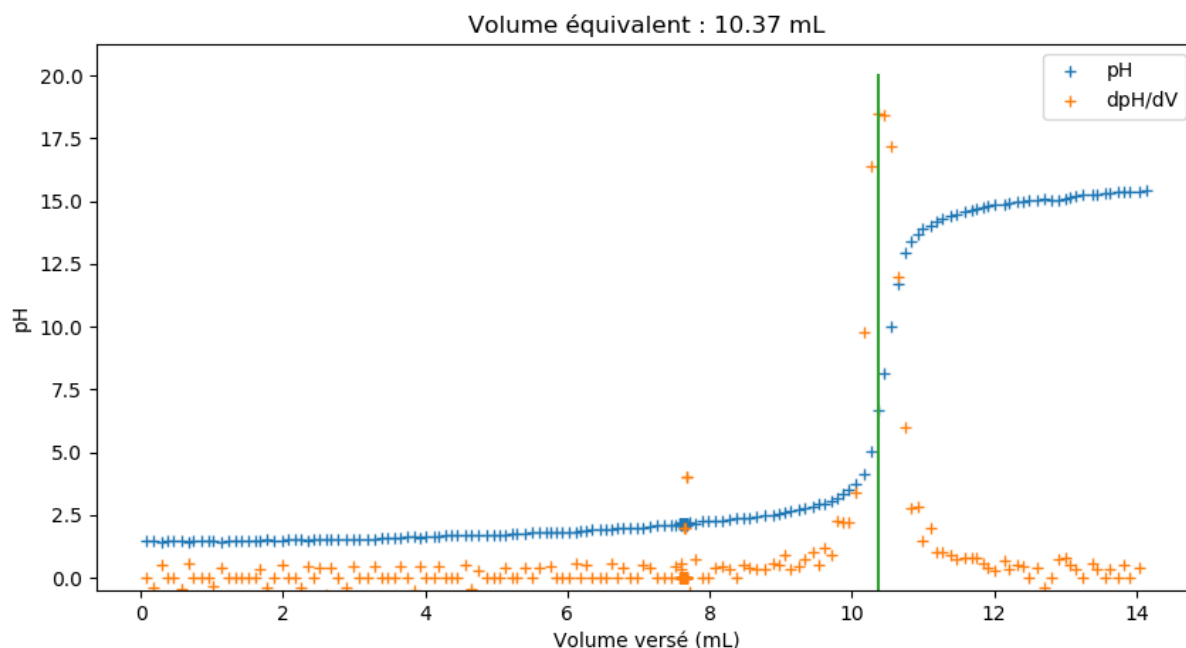


FIGURE 5 – Titrage pH-métrique de 10 mL d'acide chlorhydrique (0.1 M) par de la soude (0.1 M).

## Références

- [1] Martin VÉROT : Créer son pH-mètre sous arduino pour moins de 20 €. [http://agregationchimie.free.fr/phmetre\\_arduino.php](http://agregationchimie.free.fr/phmetre_arduino.php).
- [2] Martin VÉROT : Calibrer une pompe péristaltique avec une balance entièrement sous arduino. [http://agregationchimie.free.fr/pompe\\_peristaltique\\_arduino.php](http://agregationchimie.free.fr/pompe_peristaltique_arduino.php).
- [3] Claroline CONNECT, Stéphan GUY et Jérôme RANDON : Arduino et Chimie (le sens de la mesure). <https://clarolineconnect.univ-lyon1.fr/workspaces/136817/open/tool/home#/tab/192271>.
- [4] Yves PELLETIER : Électronique en amateur : Balance à base d'Arduino. <http://electroniqueamateur.blogspot.com/2020/10/balance-base-darduino.html>, octobre 2020.



## Annexe : schémas de montage

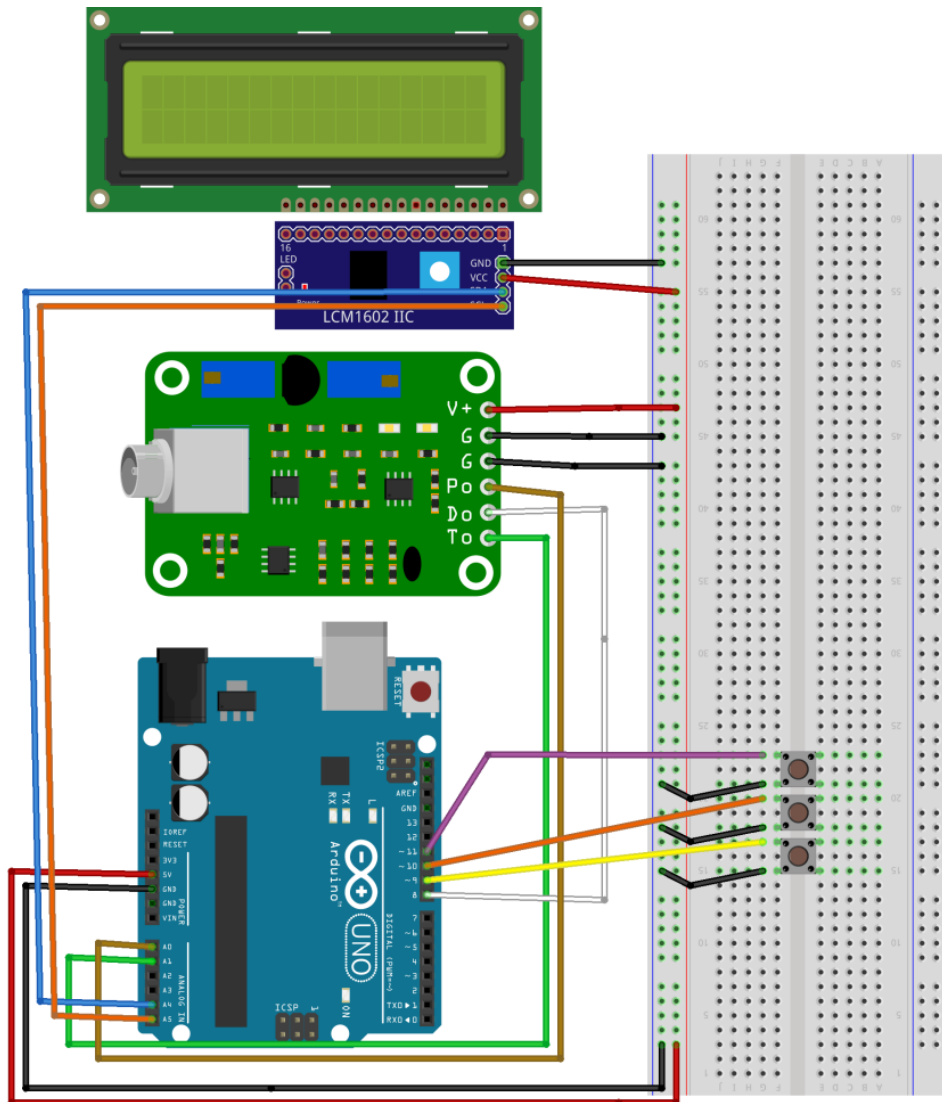


FIGURE 6 – Schéma de branchage du pH-mètre. Réalisé par Martin Vérot.

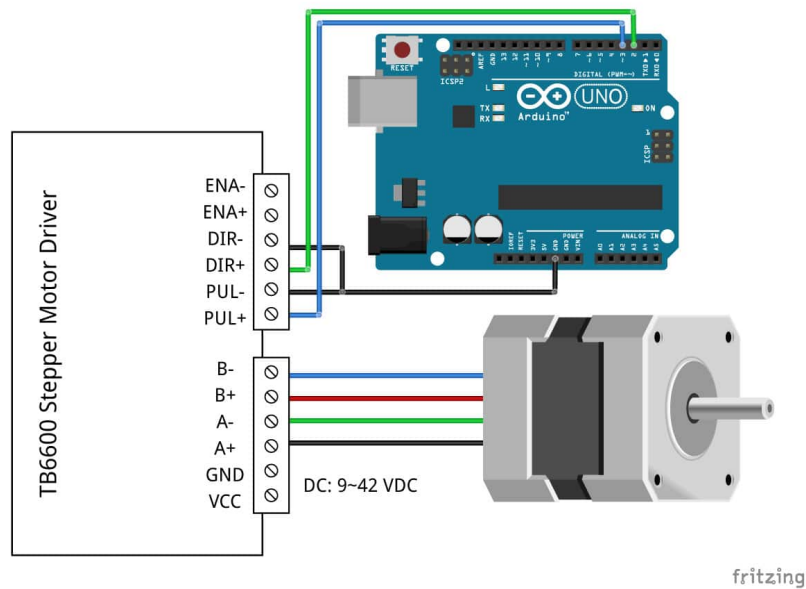


FIGURE 7 – Schéma de branchage de la pompe. Réalisé par Claroline Connect, Stéphane Guy et Jérôme Randon.

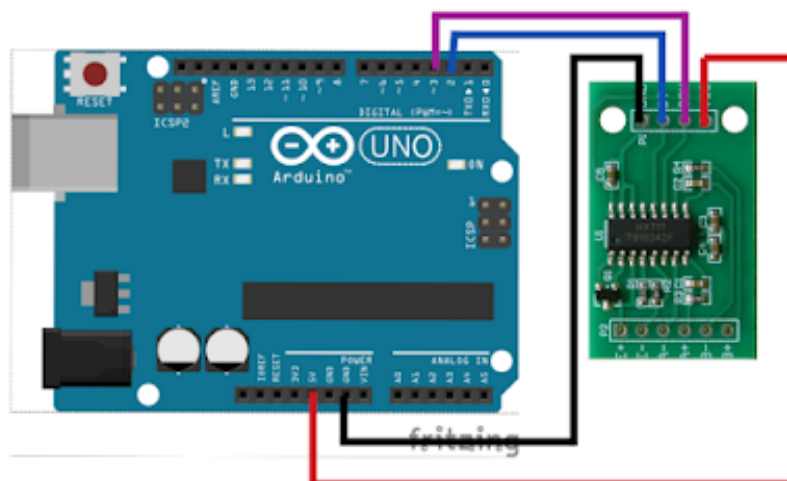


FIGURE 8 – Schéma de branchage de la balance. Sur notre montage, les bornes 2 et 3 sont à remplacer par les bornes 5 et 6. Réalisé par Yves Pelletier.